

УДК 543:432

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, А.Е. Бусько, А.Б. Кунаев

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии
им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,
664033, Иркутск, Фаворского, 1А
vasira@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 16 сентября 2010 г.

Для современного спектрального оборудования и многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) с высоким временным разрешением разработана методика сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения золота и серебра в порошковых пробах. Рекомендован комплект градуировочных образцов для диапазонов определения валовых содержаний Au 0,01-10 г/т и Ag 0,03-20 г/т. По спектрам, полученным в ранее выбранных операционных условиях, построены градуировочные зависимости для линий Au 267,595 нм и Ag 328,068 нм. Установлены метрологические характеристики результатов определения валовых содержаний Au и Ag, а также оценок размеров их частиц. Показано, что результаты сцинтилляционного анализа являются полуколичественными при удовлетворительной сопоставимости определений Au и Ag с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Получены распределения частиц золота и серебра по крупности для набора градуировочных образцов. Рассмотрены возможные причины больших погрешностей сцинтилляционного анализа. Предложены направления совершенствования методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа.

Ключевые слова: сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ, МАЭС с высоким временным разрешением, валовые содержания золота и серебра и распределение по размерам частиц золота и серебра в геологических образцах

Васильева Ирина Евгеньевна – заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа. Автор более 150 публикаций.

Шабанова Елена Владимировна – старший научный сотрудник лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: многоэлементные спектральные методы анализа, хемометрика.

Автор 95 публикаций.

Бусько Александр Евгеньевич – инженер лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа. Автор 3 публикаций.

Кунаев Антон Борисович – инженер лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа. Автор 3 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов анализа минерального сырья связано с повышением информативности и достоверности данных, как при определении валовых содержаний, так и при определении состава отдельных фаз или форм присутствия элементов в пробе. В настоящее время установлено, что не только состав, но и размерность фаз определяет направление и особенности массопереноса благородных металлов (БМ) в природных и техногенных процессах [1-4]. Комбинированные методы при анализе геологических образцов, обычно используются для определения валовых содержаний БМ [4-7]. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб является методом определения фаз, в состав которых входят БМ без их предварительного выделения, *in situ*.

Практическое применение сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ получил для оценки состава фаз размером более 2 мкм, представленных частицами самородных металлов: золота, серебра и элементов платиновой группы, – или их минералов [8-10]. Пределы обнаружения сцинтилляционного анализа составляют: Au - 0,01; Ag - 0,01; Pd - 0,0005; Pt - 0,05 г/т. Они сопоставимы с пределами обнаружения золота таких широко используемых в геологии методов как: экстракционно-атомно-абсорбционная [5], сорбционно-атомно-эмиссионная [6] или экстракционно-атомно-эмиссионная [7] спектрометрия, несмотря на то, что переводение проб в раствор и отделение БМ от макрокомпонентов пробы не требуется. Это преимущество делает возможным прямое определение золота, серебра и платиновых металлов и оценку размеров их микродисперсных частиц в трудноскрываемых горных породах и рудах сложного состава. Поэтому сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ является перспективным методом для определения так называемого “невидимого” или “упорного” золота. Однако результаты анализа обычно являются полуколичественными [11]. Экспрессность и высокая производительность анализа обеспечивают эффективное применение метода при геохимических поисках благороднометалльных месторождений и при разведке проб перед выполнением количественных определений БМ [8-10].

Целью второй части нашего исследования явилась разработка методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний золота и серебра и оценки размеров частиц этих металлов в порошковых геохимических пробах при использовании спектральной установки с высокоскоростным многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). По полученным результатам анализа стандартных образцов (СО) и проб рас-

считаны метрологические характеристики методики. Для этого потребовалось:

- сформировать комплект стандартных образцов для построения градуировочных зависимостей и их верификации;
- подобрать для расчёта валовых содержаний Au и Ag аналитические параметры (АП) спектральных линий, связанные с количеством зарегистрированных частиц;
- определить формат представления результатов анализа;
- выполнить сравнение полученных валовых содержаний золота в геологических пробах с результатами атомно-абсорбционного, пробирного анализа, сцинтилляционного анализа по квантометрической методике с фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) [9];
- оценить метрологические характеристики результатов сцинтилляционного анализа: повторяемость оценок размеров частиц золота и серебра в СО с различным содержанием аналитов; прослеживаемость результатов определения валовых содержаний золота и серебра в СО;
- обозначить возможные причины больших погрешностей сцинтилляционного анализа и предложить направления совершенствования методики анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемая спектральная установка для сцинтилляционного анализа, условия получения, режим регистрации и способы обработки атомно-эмиссионных спектров подробно описаны в [12].

Выбор стандартных образцов для обучающей и тестовой выборки

В табл. 1 представлены стандартные образцы состава горных пород и руд, а также пробы, проанализированные пробирным методом, которые были использованы для выполнения перечисленных выше исследований. Образцы с минимальным содержанием золота и серебра подобраны в соответствии с кларками этих элементов. Для градуировки составлялась обучающая выборка из СО (табл. 1). Оценка правильности работы алгоритмов и результатов анализа проводилась по тестовой выборке СО способом «испытания предсказанием» (testing prediction) [13]. Спектры образцов и проб, включённые в тестовую выборку, в градуировке не использовались. При разработке методики сцинтилляционного анализа для определения валовых содержаний Au и Ag и оценке её метрологических характеристик спектры стандартных образцов, их смесей и проб были получены в операционных условиях, рекомендованных в [12].

Таблица 1

Стандартные образцы и пробы, использованные для градуировки (обучение) и верификации (тестирование) методики

Образец		Номер по реестру	Аттестованное или рекомендованное содержание, г/т	
Номер п/п	Название		Au	Ag
1	СГ-3	ГСО 3333-85, РФ	Нет данных	0,06
2	ССв-1	ГСО 6104-91, РФ	Нет данных	0,03
3	СГ-2	ГСО 812-85, РФ	0,0007	0,11
4	BCR-1	NBS, USA	0,00066	0,027
5	СТ-2А	ГСО 8671-2005, РФ	0,0027	0,05
6	СГД-2А	ГСО 8670-2005, РФ	0,004	0,09
7	503-6 *	Проба горной породы	0,01	Нет данных
8	ВКО-П8 *	Проба горной породы	0,09±0,02	Нет данных
9	122-54 *	Проба горной породы	0,01	Нет данных
10	506-5 *	Проба горной породы	0,004	Нет данных
11	ЗСХ-2	37-90 СОП ВНИИ-1	0,13±0,05	28,17±0,69
12	ОХ-1	31-90 СОП ВНИИ-1	0,45±0,16	Нет данных
13	СЗХ-1	ГСО 1790-80, РФ	0,9±0,1	0,31±0,05
14	СЗХ-2	ГСО 1791-80, РФ	2,0±0,1	0,62±0,06
15	СЗХ-3	ГСО 2740-83, РФ	0,9±0,1	0,31±0,02
16	СЗХ-4	ГСО 2741-83, РФ	1,6±0,2	0,53±0,06
17	СЗР-4	ГСО 8816-2006, РФ	2,13±0,05	0,36±0,003
18	СЗР-3	ГСО 8815-2006, РФ	4,25±0,11	0,715±0,009
19	СЗР-2	ГСО 2738-83, РФ	4,6±0,2	1,1±0,1
20	СЗР-1	ГСО 1789-80, РФ	4,5±0,1	1,1±0,1
21	СЧС-1	ГСО 8549-04, РФ	0,10±0,02	0,1±0,02
22	СЛг-1	ГСО 8550-04, РФ	2,5±0,3	0,47±0,08
23	ГСО 8634-2004	ГСО 8634-2004, РФ	6,4±0,7	17±0,9
24	НР-4	34-90 СОП ВНИИ-1	9,62±1,5	4,23±0,61
25	РЗС-1-2000	СОП ЗАО "Иргиредмет"	11,8±1,3	26,2±1,8
26	СЗК-3	ГСО 2739-83, РФ	34±1	5,7±0,3
27	ШР-5	35-90 СОП ВНИИ-1	42,8±3,94	39,2±3,1
28	СОП 68-90	СОП ЗАО "Иргиредмет"	74,4±2,3	360±20
29	СОП 68-90+гр.пор. (1:3)	Смеси СО и графитового порошка марки осч	18,6±2,3	90±20
30	СОП 68-90+гр.пор. (1:2)		24,8±2,3	120±20
31	СОП 68-90+Кв-1 (1:2)		24,8±2,3	120±20
32	СОП 68-90+Кв-1 (1:3)		18,6±2,3	90±20
33	СГХМ-4	ГСО 3486-86, РФ	0,11	34
34	ZB-2	USZ 21.98, Монголия	1,06±0,16	1,12
35	ОВН-Au	USZ 22.98, Монголия	3,7±0,58	0,68
36	TsBH-Au	USZ 23.98, Монголия	10,72±0,78	21,48±0,807

Примечание: * – содержание золота в пробе установлено по результатам пробирного анализа

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчёт аналитических параметров и построение градуировочных зависимостей

В ПО АТОМ 3.2 в настоящее время отсутствует автоматизированный пересчёт числа зарегистрированных частиц к массе металла в каждом классе крупности частиц и к массе всех частиц золота или серебра по описанной в [8,

9] модели, которая связывает диаметр частиц, интенсивность и продолжительность импульсов после того, как заданы величины нулевых порогов Pr_0 и границы интенсивностей для каждого класса крупности частиц. Поэтому необходимая для выполнения таких вычислений информация выводится во вспомогательные файлы и, несмотря на отсутствие необходимой автоматизации, дообрабатывается в программе Excel.

Для расчёта валового содержания в ПО АТОМ 3.2 по зарегистрированным спектрам СО

Таблица 2

Условия вычисления аналитических параметров линий золота и серебра в режиме «сцинтилляция», «расширенный алгоритм»

Аналитическая линия, нм	Условия автоматического поиска границ линии	Поиск центра линии	Количество диодов для вычисления интенсивности	Нулевой порог интенсивности Pr_0
Au 267,595	Минимум в зоне поиска в области ± 15 диодов	Указан вручную (267,594 нм)	2	0,07
Ag 328,068	Минимум интенсивности фона в области ± 15 диодов	Полуавтоматический поиск (2 диода)	1	0,09

Таблица 3

Размах ОСП (%) определений валовых содержаний золота (г/т) в градуировочных образцах для разных аналитических навесок

Название СО	Au, г/т	Аналитическая навеска, мг									
		100		150		200		250		300	
		$C_{\text{найд}}$	ОСП	$C_{\text{найд}}$	ОСП	$C_{\text{найд}}$	ОСП	$C_{\text{найд}}$	ОСП	$C_{\text{найд}}$	ОСП
ЗСХ-2	0,13	0,15	15	0,15	15	0,09	-31	0,20	54	0,19	46
ОХ-1	0,45	0,48	6,7	0,77	71	0,76	69	0,37	-18	0,37	-18
СЗХ-1	0,9	1,5	67	0,85	-5,6	1,1	22	0,47	-48	0,54	-40
СЗХ-4	1,6	2,6	62	2,0	25	2,0	25	1,6	0,0	1,8	12
СЗР-2	4,6	4,2	-8,7	4,7	2,2	4,5	-2,2	21,0	357	26,0	465
НР-4	9,62	7,0	-27	8,5	-12	7,40	-23	4,8	-50	2,9	-70
Размах ОСП, %		94		83		100		407		535	

Примечание. ОСП – относительная систематическая погрешность.

можно построить градуировочную зависимость аналитического сигнала от содержания аналита в СО двумя способами: использовать в качестве аналитического параметра или (1) интегральную интенсивность для линии аналита за 14 секунд, или (2) сумму интенсивностей импульсов всех зарегистрированных частиц на каждой аналитической линии с учётом индивидуального фона для каждой вспышки. Предел обнаружения золота для навески пробы 150 мг на длине волны 267,595 нм при интегральной регистрации спектра по способу (1) составляет 0,5 г/т [14]. Исходя из теоретической модели сцинтилляционного метода, если применить при регистрации спектра способ (2), предел обнаружения может быть улучшен примерно на два порядка и приблизится к кларку золота. Выполнение этого условия необходимо при анализе геологических проб. Поэтому в разработанной методике для построения градуировочных зависимостей аналитические параметры рассчитывались по способу (2) в режиме «Сцинтилляция, расширенный алгоритм» (термины ПО АТОМ 3.2) при способах поиска аналитических линий и вычисления интенсивностей импульсов, указанных в табл. 2.

Линия Au 242,795 нм в анализе не использовалась, так как испытывает сильные спектральные и матричные помехи от молекулярной полосы

SiO при базовой экспозиции 4 мс, и предел обнаружения золота на линии Au 242,795 нм оказывается порядком хуже, чем для линии Au 267,595 нм. Если использовали величину $Pr_0 = 0,07$ для линии Au 267,595 нм, то размахи относительной систематической погрешности (ОСП) при определении валовых содержаний золота в СО обучающей выборки для диапазона 0,13-9,7 г/т Au составили менее 100 % отн. и оказались минимальны для навесок 100 и 150 мг по сравнению с другими аналитическими массами (табл. 3). Этот факт подтвердил правильность выбора величины аналитической навески при скорости подачи вещества в плазму дугового разряда < 10 мг/с.

На рис. 1 показаны примеры градуировочных зависимостей (ГЗ) для Au и Ag, построенных по стандартным образцам обучающей выборки. Угол наклона градуировочной зависимости для линии золота 267,595 нм в диапазоне содержаний от 0,004 до 10 г/т составил 45,3 градуса, для линии серебра Ag 328,068 нм в диапазоне содержаний 0,027-34 г/т – 43,2°. Наклон градуировок близок к 45°, что является оптимальным, согласно теории атомно-эмиссионного спектрального анализа [8]. Среднеквадратичное отклонение (СКО) градуировок для Au и Ag равно соответственно 0,16 и 0,083 и указывает на узкие доверительные интервалы,

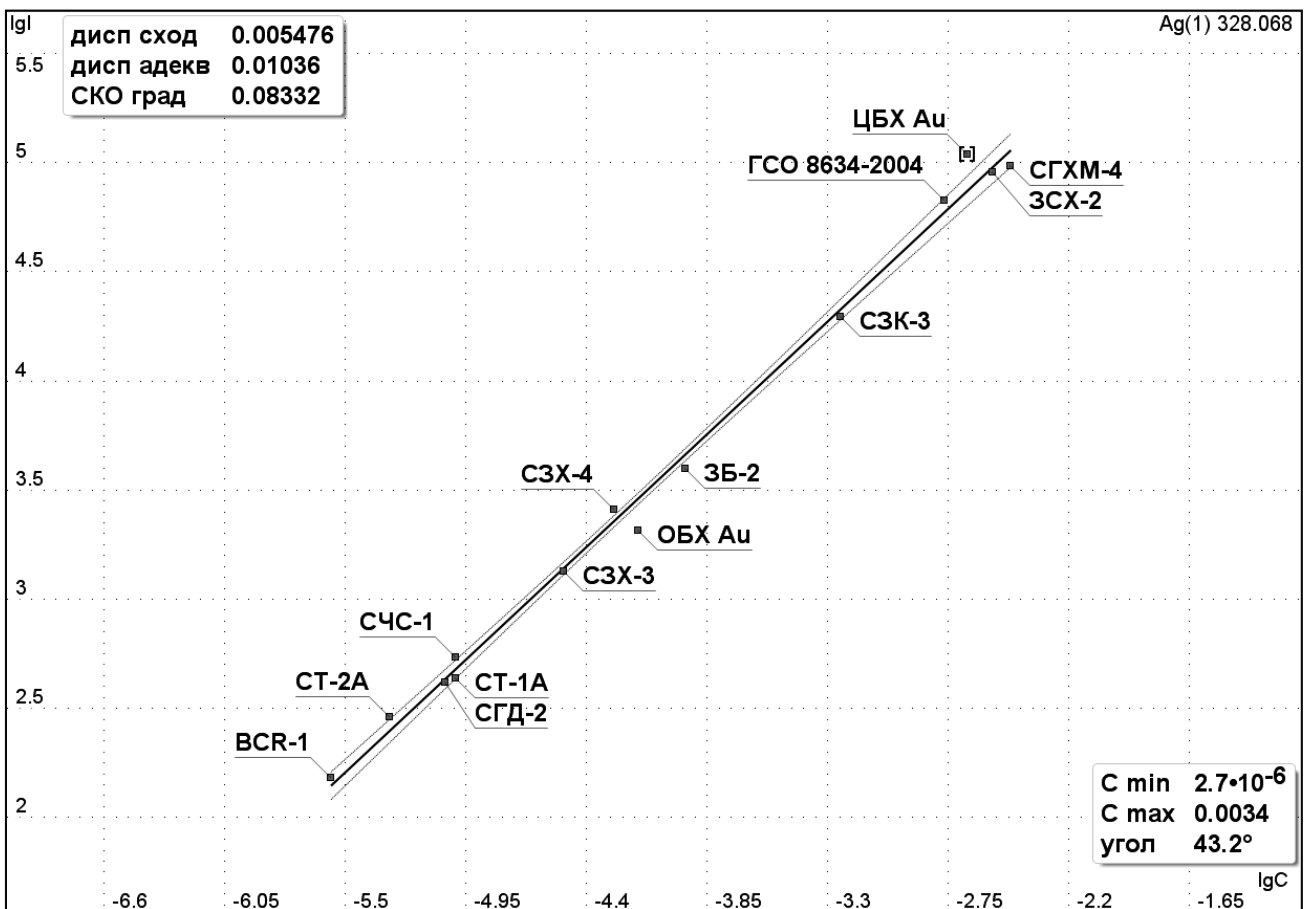
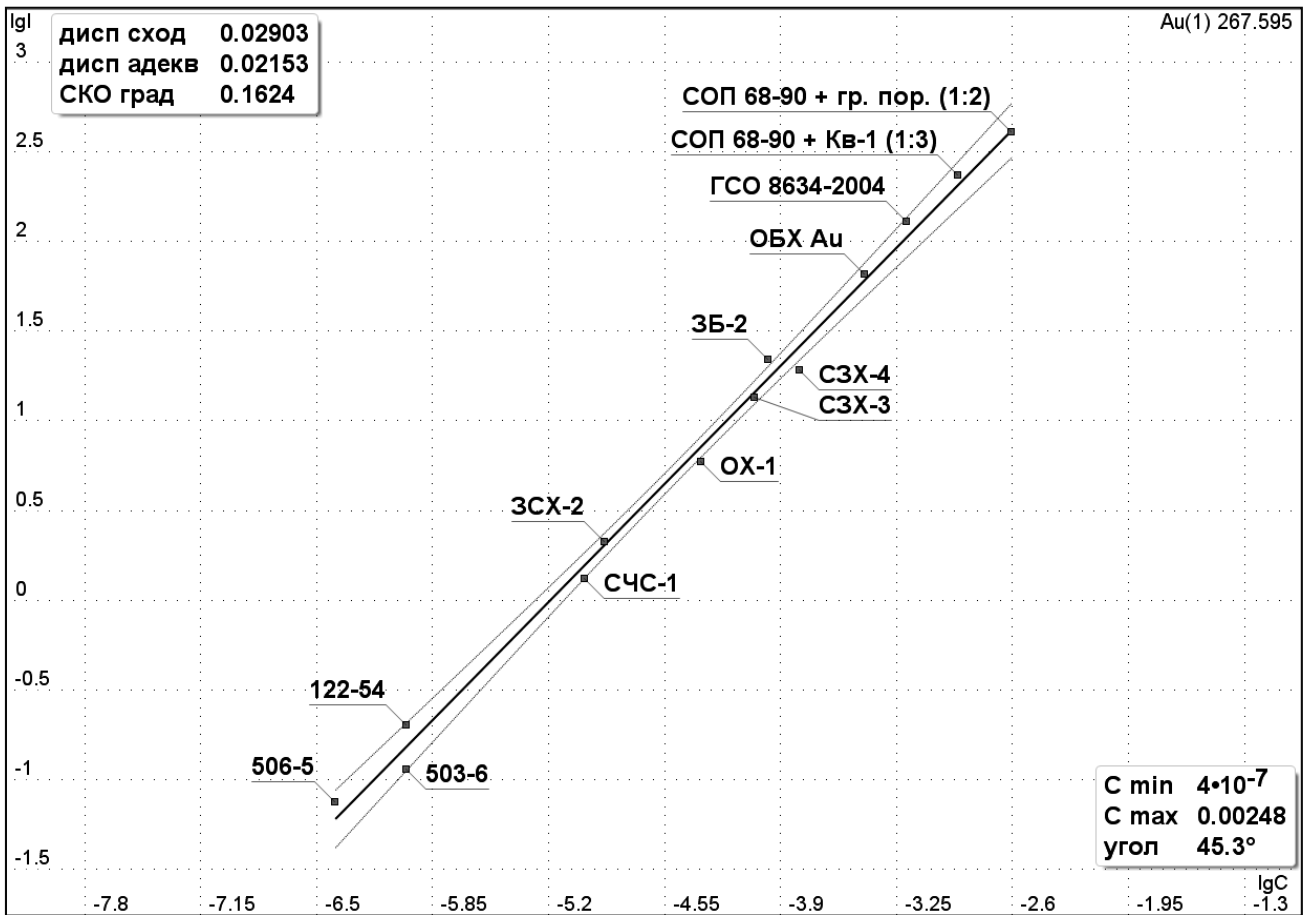


Рис. 1. Градуировочные зависимости для золота и серебра

Таблица 4

Статистические характеристики результатов двух методик сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа

Характеристика	Методика			
	МАЭС [13]		ФЭУ [10]	
	Ag	Au	Ag	Au
Нижняя граница определяемых содержаний, г/т	0,03	0,01	0,03	0,01
Верхняя граница определяемых содержаний, г/т	20	10	10	5
ОСКО результатов, % отн.	8-45	20-80	> 50	> 50
% результатов, отличающихся менее, чем в 2,5 раза	СЦИНТ/АЭА	92	–	–
	СЦИНТ/ААА	–	60	–
Систематическое расхождение (СЦИНТ - ААА)	не знач.	знач.	–	знач.
Коэффициент корреляции (СЦИНТ - ААА)	0,81	0,67	0,73	0,47
Аналитическая навеска, мг	300		400	

Примечания: СЦИНТ – сцинтилляционный, АЭА – атомно-эмиссионный анализ, ААА – атомно-абсорбционный анализ, прочерк (“–”) – нет данных.

которые соответствуют уровню количественных измерений в случае выполнения анализа из представительных навесок. ГЗ для золота (0,004–24,8 г/т) и серебра (0,027–34 г/т) линейны в диапазонах более трех порядков содержания, поэтому в минимальный набор градуировочных образцов отбирается не менее 10 образцов из табл. 1. В тестовую выборку включаются 5–7 СО и их смесей. Размахи ОСП результатов, полученные для обучающих и тестовых выборок, близки и не превышают 100–150 % отн., что тоже свидетельствует об оптимальности условий выполнения анализа и удовлетворительной правильности определения валовых содержаний Au и Ag.

Результаты сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа

При выполнении сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа по разработанной методике каждый рабочий файл содержит спектры СО для градуировки и тестирования и спектры 40–45 проб для числа измерений $n = 2$. Информация, которая может быть получена для партии проб, включает для каждого аналита:

- суммарное количество зарегистрированных частиц при двух измерениях, то есть для массы образца 300 мг;
- процентное распределение этого числа частиц по пяти классам крупности (2–6, 6–10, 10–16, 16–22 и более 22 мкм);
- среднее значение валового содержания аналита в пробе для числа измерений $n = 2$;
- относительное среднеквадратичное отклонение (**ОСКО**) для числа измерений $n = 2$;
- относительную систематическую погрешность для каждого градуировочного образца и размах ОСП для обучающей выборки СО;
- относительную систематическую погрешность для каждого образца тестовой выборки и размах ОСП для тестовой выборки СО.

Эти данные формируются в Рабочий журнал аналитика и используются для оценки качества результатов в каждой партии проб.

Метрологические характеристики результатов сцинтилляционного анализа

Метрологические характеристики результатов определения валовых содержаний золота и серебра

Повторяемость (сходимость и воспроизводимость) результатов определения валовых содержаний золота и серебра оценивалась при неоднократном анализе зашифрованных в тестовой выборке стандартных образцов, а также проб при выполнении внутрилабораторного оперативного контроля [11] в период с декабря 2009 г. по июль 2010 г.

Правильность определения серебра оценивалась сравнением результатов анализа СО из тестовой выборки с аттестованными значениями, а также (табл. 4) полученных данных для проб черных сланцев Колымы (Дегдекан, Светлое, Наталка) – с определениями Ag по методике атомно-эмиссионного спектрального анализа [14]. Для оценки правильности определения золота сравнили полученные результаты сцинтилляционного анализа СО с аттестованными значениями (рис. 2, а); результаты для 140 проб черных сланцев Колымы с результатами экстракционно-атомно-абсорбционного определения золота [5] (табл. 4); определения золота в 130 пробах золоторудных месторождений Дальнего Востока – с результатами пробирных анализов (рис. 2, б). Рис. 2, а демонстрирует удовлетворительную корреляцию полученных результатов с аттестованными содержаниями золота и серебра в СО, коэффициенты корреляции равны 0,97 и 0,87 соответственно. Однако наблюдаются занижение

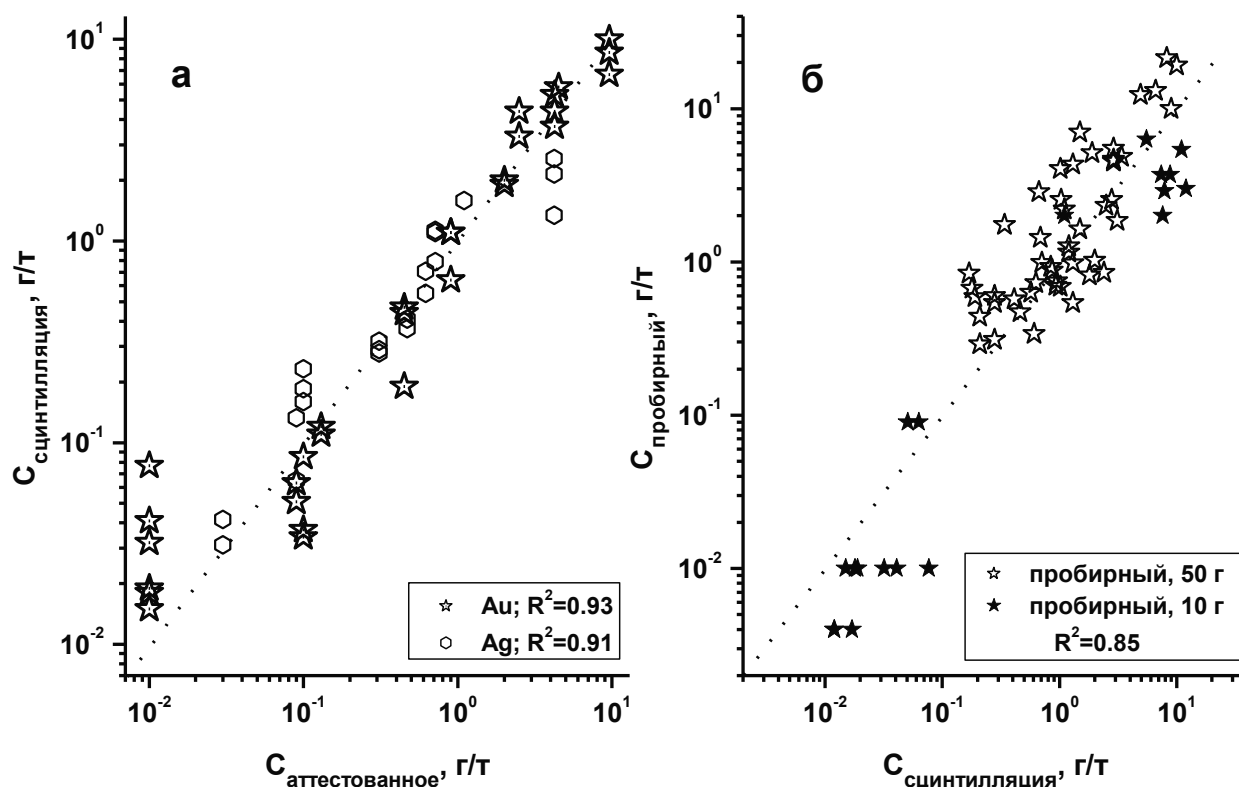


Рис. 2. Сравнение результатов сцинтилляционных определений: а – золота и серебра в СО с аттестованными значениями; б – золота в пробах золоторудных месторождений Дальнего Востока с результатами пробирного анализа

результатов определения серебра на верхней границе (более 10 г/т Ag) и завышение результатов определения золота вблизи предела обнаружения ($\leq 0,01$ г/т Au). Данные на рис. 2, б также указывают на завышение определений золота сцинтилляционным методом в интервале 0,01-0,1 г/т по сравнению с пробирным анализом. Наличие подобных потерь характерно для анализа углеродсодержащих пород с использованием термической обработки [4]. При сравнении сцинтилляционных и пробирных результатов анализа проб коэффициент корреляции составил 0,66. Увеличение разброса между данными двух методов связано с неравномерным распределением частиц БМ в пробах, которое неизбежно проявляется, когда аналитические навески отличаются в сотни раз: сцинтилляционный анализ – 0,3 г, а пробирный 10 или 50 г. Необходимо также учитывать отличия пробоподготовки материала СО и рядовых проб.

Итоги сравнения статистических характеристик двух методик сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа объединены в табл. 4. Методика сцинтилляционного анализа с высокоскоростной МАЭС имеет метрологические параметры не хуже, чем методика [9], реализованная на спектральной установке с ФЭУ и квантометром ДФС-36. Однако получаемые на новом оборудовании результаты, по-прежнему, являются полуколичественными, а для содержаний золота особенно в интервале

до 10 пределов обнаружения также характерно завышение по сравнению с результатами атомно-абсорбционного анализа.

Оценка распределения частиц серебра и золота по крупности в образцах с различным валовым содержанием

На рис. 3 и 4 представлены распределения (в %) по размерам частиц Ag и Au для образцов с разным валовым содержанием, полученные по результатам разработанной методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа. Из рисунков следует, что в стандартных образцах с низким валовым содержанием аналитов преобладают в основном частицы диаметром до 6 мкм. С увеличением валового содержания обычно количество мелких частиц увеличивается, а также появляются более крупные частицы, и даже возможно их преобладание в рудных образцах НР-4, СЗК-3 и ГСО 8634-2004. Для различных СО с близкими или одинаковыми значениями валового содержания распределения частиц по размерам отличаются, следовательно, сцинтилляционная методика позволяет зарегистрировать различия и для проб.

На рис. 5 представлены зависимости зарегистрированного количества частиц в 300 мг образца от валового содержания аналитов. Количество частиц золота растёт с увеличением валового содержания, для частиц серебра этот эффект мы не наблюдаем.

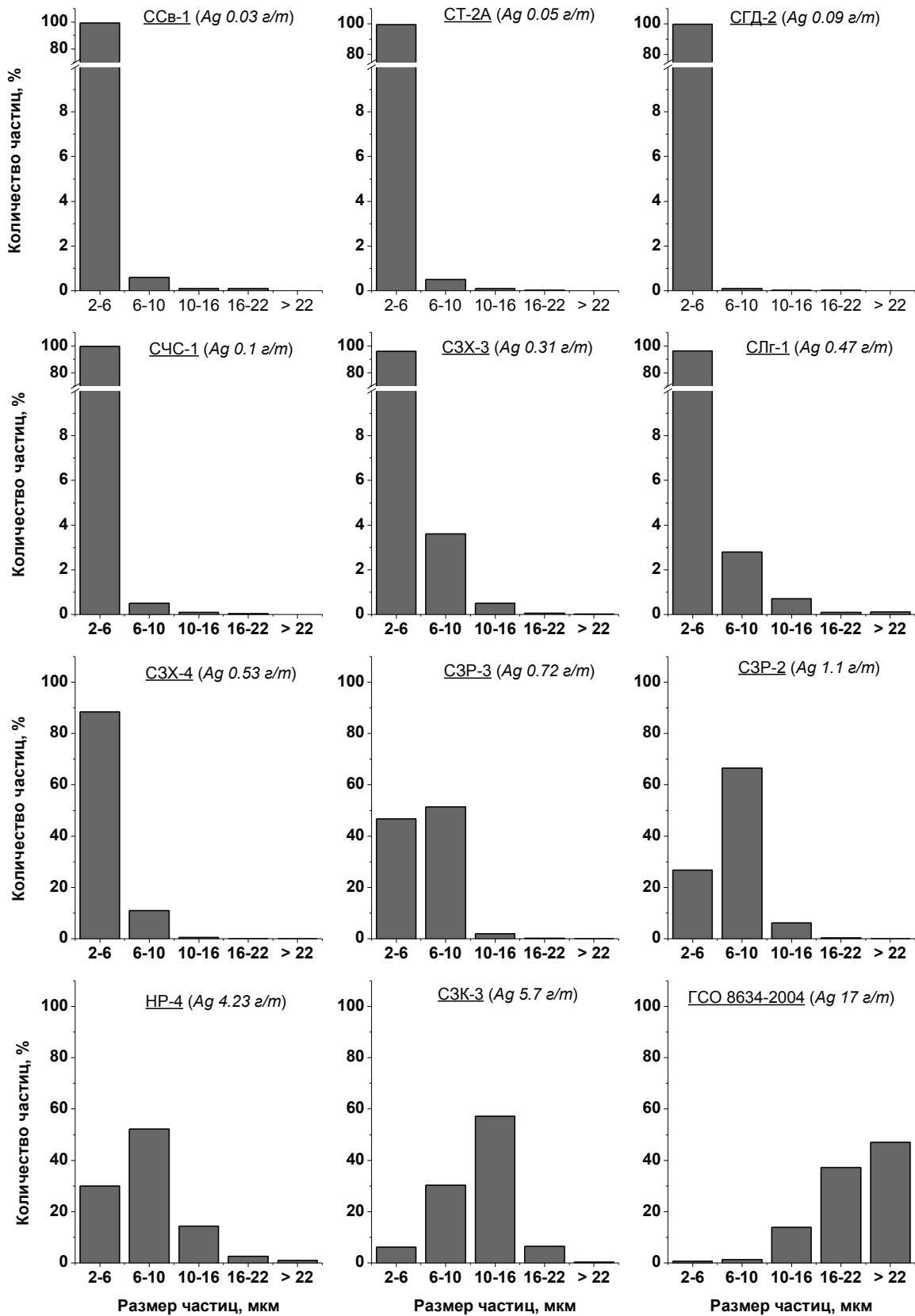


Рис. 3. Распределение частиц серебра по крупности в стандартных образцах с разным валовым содержанием

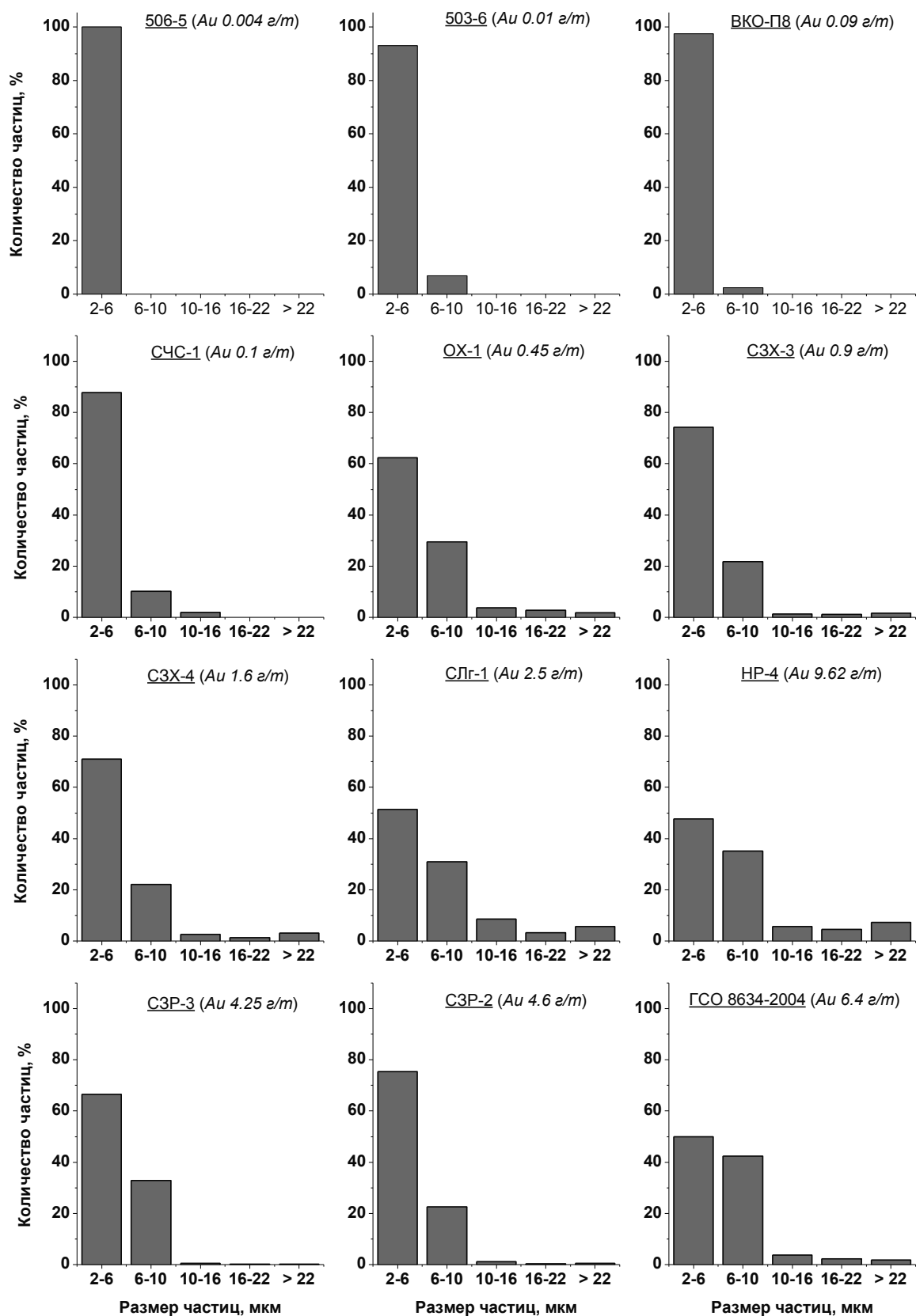


Рис. 4. Распределение частиц золота по крупности в стандартных образцах с разным валовым содержанием

Повторяемость во времени результатов оценки размеров частиц для золота и серебра

В паспортах стандартных образцов крупность золотых и серебряных частиц обычно не указана. В период с декабря 2009 года по май 2010 года различные СО были проанализированы от 5 до 15 раз при $n = 2$. Установлено, что распределения частиц Au и Ag по крупности имеют удовлетворительную повторяемость результатов счёта числа частиц, когда аналитическая навеска и представительная проба близки по массе и не превышают 200 мг. Повторяемость во времени для суммарного количества частиц в навеске 300 мг и количества частиц золота и серебра в каждом из пяти классов крупности представлена в табл. 5 и 6. Отклонение от среднего для суммарного числа частиц золота при валовом содержании больше 0,5 г/т не превышает 30-40 % отн., и для содержания серебра больше 0,05 г/т не превышает 30 % отн. Для более низких валовых содержаний повторяемость счёта частиц как золота, так и серебра, ухудшается и достигает 80-100 % отн., что связано, в первую очередь, с непредставительностью аналитической навески из-за неравномерности распределения частиц аналитов в пробе. Тем не менее, погрешность счёта частиц обычно оказывается меньше погрешности аттестации валового содержания аналита. Поэтому предел обнаружения золота, связанный со счётом отдельных частиц, оценен как 0,01 г/т Au. При валовом содержании $Au \geq 0,5$ г/т и $Ag \geq 0,05$ г/т, повторяемость составила соответственно 25-30 и

10-30 %, удовлетворяя величине погрешности количественного определения.

Таким образом, из-за неравномерного распределения частиц в пробах с низким валовым содержанием аналитов или крупными размерами частиц золота для получения количественных результатов число параллельных измерений необходимо увеличивать хотя бы вдвое, как рекомендовано в [8]. Однако улучшение метрологических оценок и повышение точности получаемых на новом оборудовании результатов сцинтилляционного анализа невозможно объяснить только непредставительностью аналитической навески.

К возможным причинам получения метрологических оценок, соответствующих только полуколичественному результату, следует также отнести несоответствие модели расчёта, по которой все регистрируемые частицы БМ при любых размерах имеют сферическую форму.

Как в природных условиях, так и в синтезе образующиеся частицы золота имеют различные формы и размеры. Так, например, разделённые при помощи гель-электрофореза синтезированные наночастицы золота, модифицированные 11-меркаптоундекановой кислотой, описаны в [15] как наносферы, нанопластины и наностержни (рис. 6). В [16] самородное рудное золото Суздальского месторождения (Казахстан) характеризуется крупными изометрическими округлыми пентагон-додекаэдрическими и плоскопризматическими зёрнами (до 46 %), игольчато-призматическими кристаллами (до 31 %), а также друзовидными сростками (до 23 %) призматических

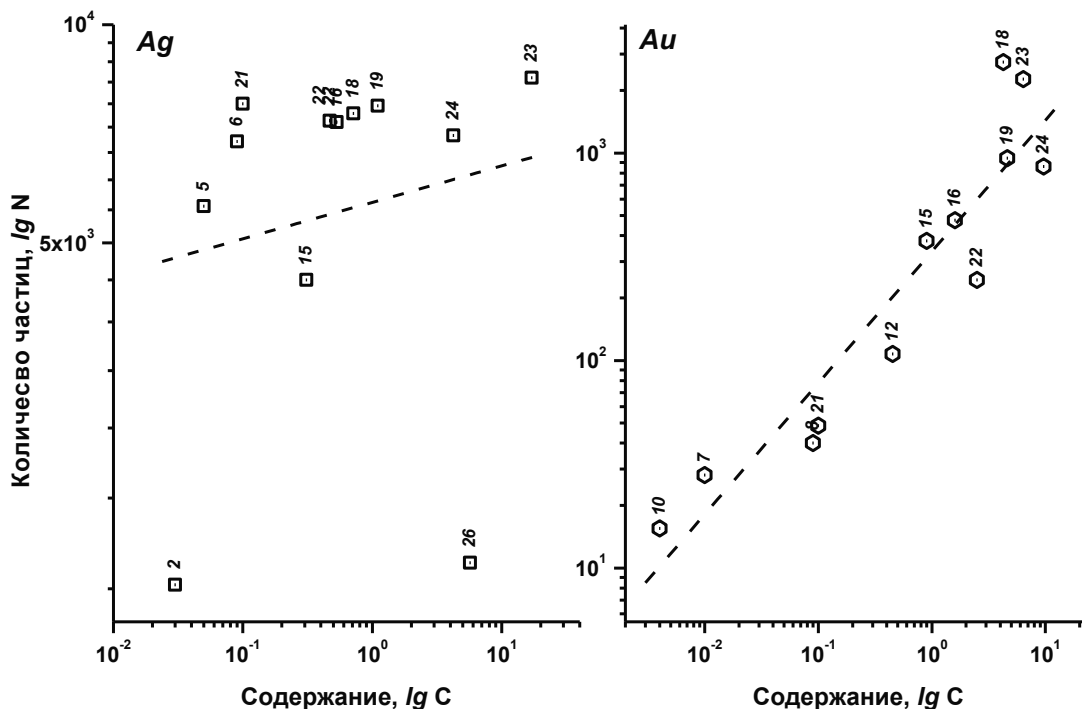


Рис. 5. Зависимость общего количества зарегистрированных частиц (шт.) от валового содержания (г/т) аналита. Числами обозначены соответствующие образцы и пробы из табл. 1.

Таблица 5

Погрешность аттестации валового содержания Au и повторяемость во времени счёта частиц золота (навеска 300 мг)

Название СО	Содержание Au, г/г; (погрешность, % отн.)	Среднее количество частиц, (погрешность, % отн.)					Σ частиц по всем классам
		Диаметр частиц, мкм					
		2-6	6-10	10-16	16-22	>22	
СТ-2А	0,0027	3±3	0	0	0	0	3 (100)
506-5	0,004	3±2	0	0	0	0	3 (40)
503-6	0,01	5±2	0	0	0	0	5 (40)
ВКО П8	0,09 ± 0,02 (22)	8±4	0	0	0	0	8 (50)
СЧС-1	0,1± 0,02 (20)	9±5	1±1	0	0	0	10 (80)
ОХ-1	0,45 ± 0,16 (35)	14±5	6±2	1±1	1±1	0	22 (29)
СЗХ-3	0,9 ± 0,1 (11)	46±12	18±6	1±1	1±1	1±1	66 (25)
СЗХ-4	1,6 ± 0,2 (12,5)	68±12	21±7	2±2	1±1	3±1	95 (21)
СЛг-1	2,5 ± 0,3 (12)	25±4	15±4	4±4	2±2	3±1	49 (18)
СЗР-3	4,25± 0,11 (2,6)	244±39	64±12	2±2	1±1	1±2	312 (14)
ГСО 8634-2004	6,4 ± 0,7 (11)	272±17	231±30	20±5	13±4	9±3	545 (8,7)
НР-4	9,62 ± 1,5 (16)	82±11	61±10	10±7	8±3	12±5	172 (11)

Таблица 6

Погрешность аттестации валового содержания Ag и повторяемость во времени счёта частиц Ag (навеска 300 мг)

Название СО	Содержание Ag, г/г; (погрешность, % отн.)	Среднее количество частиц, (погрешность, % отн.)					Σ частиц по всем классам
		Диаметр частиц, мкм					
		2-6	6-10	10-16	16-22	>22	
ССВ-1	0,03	22±20	1±1	0	0	0	23 (92)
СТ-2А	0,05	1071±290	2±1	0	0	0	1073 (27)
СГД-2А	0,09	1397±213	2±4	0	0	0	1399 (15)
СЧС-1	0,1±0,02 (20)	1548±123	14±3	3±1	1±1	0	1557 (7,9)
СЛг-1	0,47±0,08 (17)	1420±136	41±9	10±3	1±1	1±1	1474 (9,2)
СЗХ-3	0,31±0,02 (6,5)	1492±82	57±47	6±3	1±1	1±1	1555 (3,8)
СЗХ-4	0,53±0,06 (11)	1293±162	165±44	8±4	1±1	1±1	1468 (10)
СЗР-3	0,715±0,003 (0,42)	704±80	774±91	28±7	1±1	0	1508 (3,6)
СЗР-2	1,1±0,1 (9,1)	414±176	711±146	201±76	32±13	12±5	1545 (1,5)
НР-4	4,23±0,61 (14)	420±134	734±102	203±61	36±15	15±7	1407 (1,6)
ГСО 8634-2004	17±0,9 (5,3)	11±9	15±13	179±57	593±96	907±119	1705 (1,8)

игольчатых и плоских кристаллов золота (рис. 7). Наноструктурное природное ртутистое золото на поверхности кристаллов ильменита Фадеевского рудно-рассыпного узла (Приморье) [17] фиксируется как трубки (наиболее распространены длиной 6-7 мкм и диаметром 0,8-1,0 мкм), спирали (длина 3-4 мкм, диаметр 100-200 нм) и сфероиды (диаметр менее 100 нм). В настоящее время опи-

сано множество аналогичных находок, но в исследованных пробах ни общее количество, ни доля частиц золота определённой формы в большинстве случаев не определены.

Сцинтилляционный анализ позволяет хотя бы приближённо оценить количество частиц определённого размера, а, возможно, и формы. Но для уточнения модели анализа требуется изуче-

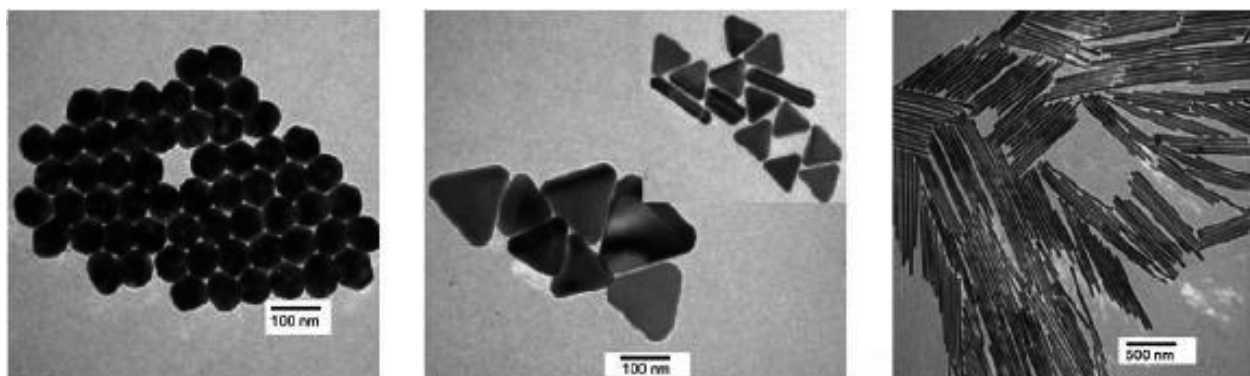


Рис. 7. Разделенные по форме с помощью гель-электрофореза частицы золота: наносферы, нанопластины и короткие наностержни, длинные наностержни [15]

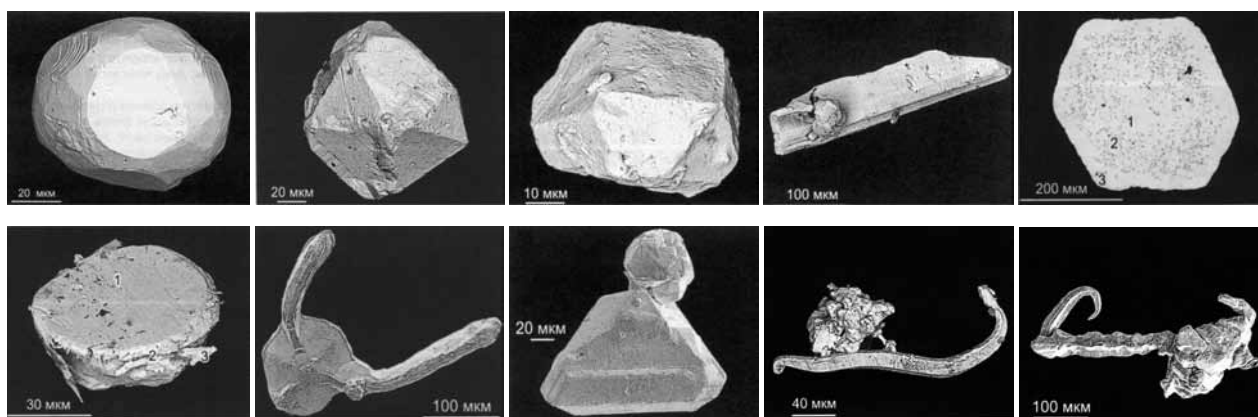


Рис. 8. Частицы самородного золота из руд Суздальского месторождения (Казахстан) [16]

ние поведения частиц золота различной формы в плазме дугового разряда с использованием более коротких временных экспозиций, то есть при более высоком временном разрешении, например, 1 мс. Возможно, для разработки способов учёта формы импульсов частиц и влияния мешающих элементов потребуется уменьшение размера регистрирующих диодов МАЭС, например, до 8 мкм x 4 мм. Также существенным препятствием для улучшения модели является отсутствие необходимых для градуировки сцинтилляционной методики наборов образцов с синтетическими или природными частицами БМ, для которых надёжно установлены распределения частиц по размерам, форме, составу и валовому содержанию аналитов.

ВЫВОДЫ

1. Сформирован набор образцов для градуировки методики и определения валовых содержаний золота и серебра.
2. Построены по интенсивностям вспышек градуировочные зависимости Ag 328,068 нм и Au 267,595 нм для определения валовых содержаний в диапазонах Ag 0,03-20 г/т и Au 0,01-10 г/т.
3. Выполнено сравнение результатов сцинтилляционного определения золота и серебра и данных, полученных методами сорбционно-атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализов соответственно. Показано, что

результаты разработанной методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа являются полуколичественными.

4. Установлены распределения частиц золота и серебра по крупности для набора градуировочных образцов.
5. Оценены метрологические характеристики результатов сцинтилляционного анализа на Au и Ag. Показана удовлетворительная повторяемость во времени результатов счета частиц.
6. Рассмотрены возможные направления совершенствования методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, которые предусматривают: выделение из природных образцов различных по размерам и форме частиц БМ, изучение их аналитических сигналов (формы кинетические кривой интенсивности вспышки) при высоком временном разрешении, уточнение модели расчёта зависимости между интенсивностью и длительностью вспышки и массой, формой и размером частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко Л.Г. Микро- и наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. Алматы: ОФ «Агентство «Интерпресс-Казахстан», 2010. 146 с.
2. Меретуков М.А. и др. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М.А. Меретуков, М.А. Цепин,

- С.А. Воробьев, А.Г. Сырков. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», МИСИС, 2005. 128 с.
3. Винокуров С.Ф., Викентьев И.В., Сычкова В.А. Определение ионной формы золота в колчеданных рудах // Геохимия. 2010. № 5. С. 544-550.
4. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
5. Торгов В. Г., Хлебникова А. А. Атомно-абсорбционное определение золота в пламени и беспламенном графитовом анализаторе с предварительным выделением экстракцией сульфидами нефти // Ж. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 5. С. 960-964.
6. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16-24.
7. Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после автоклавного разложения геологических объектов // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 6. С. 611-619.
8. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука. 1980. 159 с.
9. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
10. Ананьев Ю.С., Коробейников А.Ф. Метасоматизм и благороднометальное оруденение в чёрносланцевых толщах Западной Колбы. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. 206 с.
11. ОСТ 41-08212-2004 Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2004. 24 с.
12. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Кунаев А.Б., Бусько А.Е. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4.
13. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.
14. Методика КХА ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. МВИ массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом» (СТП ИГХ-020-2007 / Отв. исп. И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, С.М. Павлов / ИГХ СО РАН: Иркутск, 2007).
15. Xu X., Caswell K.K., Tucker E., Kabisatpathy S., Brodhacker K.L., Scrivens W.A. Size and shape separation of gold nanoparticles with preparative gel electrophoresis // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1167. P. 35-41.
16. Калинин Ю.А., Ковалёв К.Р., Наумов Е.А., Кириллов М.В. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 3. С. 241-259.
17. Молчанов В.П., Ханчук А.И., Медведев Е.И., Плюснина Л.П. Находки наноструктурного природного ртутистого золота на поверхности кристаллов ильменита Фадеевского рудно-распыленного узла (Приморье) // Доклады Академии наук. 2009. Т. 428, № 5. С. 659-662.

TECHNIQUE OF GOLD AND SILVER DETERMINATION IN GEOLOGICAL SAMPLES USING HIGH TIME-RESOLVED SCINTILLATION ATOMIC EMISSION ANALYSIS

I.E. Vasilyeva, E.V. Shabanova, A.E. Busko, A.B. Kunaev

*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1a Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia; vasira@igc.irk.ru*

The scintillation atomic emission technique of gold and silver determination was developed for modern spectral equipment and the high time-resolved MAES. The set of calibration samples has been recommended for ranges Au 0,01-10 mg×g⁻¹ and Ag 0,03-20 mg×g⁻¹. The calibration dependences of Au 267,595 nm and Ag 328,068 nm, to be generated by the spectra of this calibration set and selected operation conditions, are presented. The metrological characteristics of Au- and Ag-determinations and also assessments of sizes of their particles had been assigned. In paper we demonstrated that the scintillation results are semiquantitative and there is a satisfactory comparability of these results with data obtained via assay analysis, atomic-absorption and atomic-emission spectrometry. The obtained grain-size distributions of Au- and Ag- particles for calibration samples are presented here. The possible causes of high errors of scintillation results were discussed. The direction to improve this technique had been offered.

Key words: scintillation atomic-emission analysis, high time-resolved MAES, total content of gold and silver, grain-size distributions of Au- and Ag- particles in geological samples.